

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 730 502

②1 N° d'enregistrement national : 95 01814

⑤1 Int Cl⁹ : C 10 L 1/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.02.95.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 14.08.96 Bulletin 96/33.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦2 Inventeur(s) : CAMERON CHARLES, FORESTIERE
ALAIN, MARION MARIE CLAIRE, NOCCA JEAN LUC
et DUPLAN JEAN LUC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

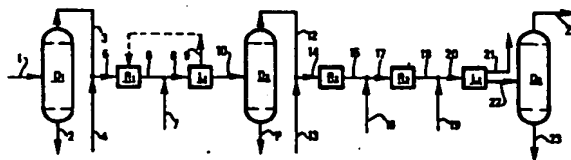
⑤4 CARBURANT OBTENU PAR UN PROCEDE COMPORTANT L'ETHERIFICATION OPTIMISEE D'UNE COUPE
D'HYDROCARBURES CONTENANT DES OLEFINES AYANT DE 5 A 8 ATOMES DE CARBONE.

⑤7 L'invention concerne un carburant pour moteur à combustion interne obtenu à partir d'un mélange d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures oléfiniques étherifiables et potentiellement étherifiables ayant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé comprenant a) au moins une étape d'éthérification catalytique d'au moins une partie des oléfines étherifiables contenu dans ledit mélange d'hydrocarbures, à l'aide d'au moins un alcool ayant 1 à 4 atomes de carbone par molécule, la quantité d'alcool employée étant telle que le rapport molaire alcool: oléfines étherifiables soit d'au moins 1:1,

b) au moins une étape de séparation des éthers formés à l'étape a), et qui fournit des éthers quasiment purs et utilisables comme constituants oxygénés dans un carburant

c) au moins une étape de transformation des oléfines potentiellement étherifiables en oléfines réellement étherifiables laquelle étape est effectuée en l'absence du dit alcool,

d) au moins une étape de finition de la réaction catalytique (a) d'éthérification, qui fournit un mélange riche en éthers et qui peut être directement incorporé dans un carburant.



FR 2 730 502 - A1



La présente invention concerne plus particulièrement des carburants et l'obtention de ces carburants pour moteur à combustion interne obtenu à partir d'un mélange d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures oléfiniques ayant de 5 à 8 atomes de carbone. L'invention concerne un procédé d'amélioration de la qualité des carburants oléfiniques et en particulier de ceux que l'on produit par oligomérisation des oléfines légères. Elle concerne également un procédé optimisé pour l'éthérification des coupes oléfiniques issues en particulier de la dimérisation ou l'oligomérisation des oléfines légères. Les carburants selon l'invention sont caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par un procédé comprenant une étape d'éthérification et de récupération des éthers formés, une étape, qui intervient consécutivement, de transformation des oléfines potentiellement éthérifiables en oléfines réellement éthérifiables, une étape de finition en ce qui concerne la réaction d'éthérification.

Les mélanges d'hydrocarbures utilisés comme carburants et contenant des hydrocarbures oléfiniques sont des compositions volatiles (puisque contenant le plus souvent de fortes proportions d'hydrocarbures ayant moins de 6 atomes de carbone). Les législations qui se mettent en place un peu partout dans le monde imposent de nouvelles contraintes tant pour la volatilité des essences que pour leurs teneurs en oléfines, ce qui limitera fortement l'utilisation des composés oléfiniques volatils en tant que carburant.

Les processus décrits ci-dessous permettent par l'éthérification du maximum possible des oléfines présentes et en particulier des hexènes de diminuer dans les essences produites aussi bien la tension de vapeur que la teneur en oléfines. Par ailleurs ces processus permettent de produire des essences contenant des composés oxygénés recherchés en particulier pour leur bons indices d'octane (RON et MON) et d'augmenter par l'addition d'alcools chimiquement liés la quantité globale de carburant produit in fine.

Comme toutes les oléfines ne sont pas directement éthérifiables, le procédé selon l'invention comporte une réaction par exemple d'hydroisomérisation qui transforme les oléfines non éthérifiables (mais potentiellement éthérifiables) en oléfines éthérifiables qui à leur tour, par éthérification, sont transformées en composés oxygénés recherchés pour leurs bons indices d'octane et pouvant être incorporés dans les essences.

Les procédés d'oligomérisation du propylène par catalyse acide ou par catalyse organométallique en phase homogène et c'est le cas du procédé DIMERSOL G (Marque

déposée) conduisent entre autres à la production d'oléfines non linéaires et donc branchées.

5 Le procédé d'oligomérisation de l'éthylène ou des mélanges éthylène/propylène par catalyse organométallique en phase homogène connu sous le nom de DIMERSOL E (Marque déposée) conduit aussi entre autres à la production des oléfines non linéaires et donc branchées.

10 Les procédés DIMERSOL (Marques déposées) sont décrits par BENEDEK et coll. dans Oil and Gas Journal, avril 1980 p.77-83 mais on peut aussi trouver une description générale des procédés DIMERSOL dans les brevets de la demanderesse dont notamment US-A-4 283 305, US-A-4 316 851, US-A- 4 366 087 et US-A-4 398 049.

15 Les procédés d'oligomérisation des oléfines légères par catalyse hétérogène et mettant en oeuvre des métaux comme le nickel, fixés sur des supports minéraux ou organiques conduisent aussi entre autres à des oléfines non linéaires et donc branchées. Ces procédés sont en particulier décrits dans le brevet de la demanderesse EP-B-272 970.

20 Bien que l'on préfère utiliser des oléfines provenant des procédés décrits ci-dessus, il faut noter qu'en fait et pour tout ce que l'on va décrire dans la suite de ce texte, l'origine des oléfines à éthérifier n'est pas critique : en fait on peut aussi éthérifier et/ou traiter des produits qui résultent d'opération de craquages et en particulier de craquage catalytique, de craquage à la vapeur ou encore de la mise en oeuvre de tout procédé de synthèse d'oléfines comme par exemple, mais ceci n'est pas exclusif, le processus connu
25 sous le nom de réaction de Fischer-Tropsch, pourvu que les dits procédés soient capables de produire directement ou indirectement des oléfines ramifiées.

Il est bien connu en effet de l'homme de l'art que les oléfines ramifiées et qui possèdent une double liaison carbone-carbone interne triplement substituée ou une double liaison
30 externe (en bout de chaîne) doublement substituée réagissent en présence d'un catalyseur acide sur les alcools pour fournir des éthers. Cette réaction est en particulier mise en oeuvre pour produire le MTBE (Méthyl TerButylEther) ou l'ETBE (Éthyl TerButylEther) et l'on additionne alors le méthanol ou l'éthanol sur le 2-méthylpropène ou pour produire le TAME (TerAmyl MéthylEther) ou l'ETAE (TerAmyl EthylEther) et l'on additionne alors
35 le méthanol ou l'éthanol sur le 2-méthyl, 1-butène et sur le 2-méthyl, 2-butène.

Dans ce dernier cas, il est remarquable de constater qu'il existe un autre (et un seul) isomère des méthyl-butènes, le 3-méthyl,1-butène et que ce dernier ne réagit pas sur les alcools en présence d'un acide.

- 5 Il existe pareillement dans les coupes C6 produites par oligomérisation de l'éthylène ou du propylène et en plus des oléfines linéaires qui ne sont pas affectées par la réaction d'éthérification, des oléfines ramifiées qui ne sont pas directement éthérifiables : celles dont la double liaison carbone-carbone interne n'est pas trisubstituée ou encore celles dont la double liaison carbone-carbone externe (en bout de chaîne) est monosubstituée. Il y est donc intéressant de mettre au point des méthodes qui à partir d'un mélange d'oléfines permettraient de transformer au mieux les oléfines ramifiées potentiellement éthérifiables en oléfines éthérifiables.

- 15 En général, pour une structure oléfinique donnée, l'isomère favorisé à basse température est l'oléfine interne avec sa double liaison carbone-carbone trisubstituée. Passer d'une oléfine ramifiée non éthérifiable à une oléfine ramifiée qui l'est, consiste à mettre ce composé en condition d'équilibre thermodynamique à basse température c'est à dire à accélérer la vitesse de la migration de la double liaison le long de la chaîne hydrocarbonée.
- 20 Certains métaux lourds sont capables, en présence d'hydrogène, d'opérer cette transformation ; il est en particulier décrit dans Hydrocarbon Processing, Mai, 1992 pages 86-88 un système où du palladium fixé sur résine acide et en présence d'hydrogène permet de favoriser l'isomérisation du 3-méthyl,1-butène en 2-méthyl butènes lesquels sous l'action du même catalyseur additionnent le méthanol pour se transformer en TAME.
- 25 L'opération est facilitée du point de vue thermochimique par le fait que les quantités de 3-méthyl,1-butène sont relativement faibles et n'excèdent pas environ 5% en mole.

- 30 La présente invention concerne un ensemble de processus qui permettent d'éthérifier au mieux les oléfines éthérifiables et potentiellement éthérifiables présentes dans des coupes légères contenant des hydrocarbures oléfiniques comprenant moins de 8 atomes de carbone et de préférence entre 5 et 7 atomes de carbone. Ces coupes peuvent elles-mêmes être tirées des effluents de craquage catalytique, de vapocraquage, d'unités de production d'oléfines et y compris d'unité de dimérisation et d'oligomérisation d'oléfines légères.

L'invention concerne donc en particulier un carburant et la production de ce carburant pour moteur à combustion interne obtenu à partir d'un mélange d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures oléfiniques ayant de 5 à 8 atomes de carbone.

- 5 L'invention concerne un carburant pour moteur à combustion interne obtenu à partir d'un mélange d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures oléfiniques étherifiables et potentiellement étherifiables ayant en majeure partie de 5 à 8 atomes de carbone par molécule caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé comprenant (a) au moins une
- 10 étape d'éthérification catalytique d'au moins une partie des oléfines étherifiables contenu dans ledit mélange d'hydrocarbures, à l'aide d'au moins un alcool ayant 1 à 4 atomes de carbone par molécule, la quantité d'alcool employée étant telle que le rapport molaire alcool : oléfines étherifiables soit d'au moins 1 : 1, cette étape (a) d'éthérification
- 15 pouvant s'accompagner (par exemple) d'une étape de lavage de l'effluent d'éthérification en vue d'éliminer l'alcool en excès, (b) au moins une étape de séparation, par exemple par distillation, des éthers formés à l'étape (a) et qui fournit d'une part des oléfines potentiellement étherifiables et d'autre part des éthers pratiquement ou quasiment purs et utilisables comme constituants oxygénés dans un carburant, cette étape (b) pouvant
- 20 s'accompagner d'une étape de lavage, (c) au moins une étape de transformation, par exemple par isomérisation ou hydroisomérisation des oléfines potentiellement étherifiables en oléfines réellement étherifiables laquelle étape est effectuée sensiblement en l'absence du dit alcool, (d) au moins une étape de finition de la réaction catalytique (a) d'éthérification (donc ici étape d'éthérification), qui fournit un mélange riche en éthers lequel peut être directement incorporé dans un carburant, et (e) éventuellement une étape de lavage à l'eau du produit contenant des éthers avant sa
- 25 récupération comme carburant.

- Ce procédé peut comprendre dans une forme particulière de réalisation une première étape de distillation du mélange d'hydrocarbures contenant en majeure partie des hydrocarbures oléfiniques ayant en majeure partie de 5 à 8 atomes de carbone au cours de
- 30 laquelle on sépare une fraction de tête enrichie en hydrocarbures ayant au plus 6 atomes de carbone que l'on envoie à l'étape d'éthérification et une fraction de queue enrichie en hydrocarbures ayant plus de 6 atomes de carbone que l'on récupère qui ne présente plus le problème de volatilité excessive, dont le caractère oléfinique est diminué du fait de l'augmentation de la masse moléculaire et qui peut de ce fait être sans inconvénient admise
- 35 dans un pool carburant.

Le procédé permettant la fabrication du carburant selon l'invention comprend donc une étape d'éthérification étape (a) qui s'effectue par exemple dans un ou deux réacteurs consécutifs fonctionnant généralement en mode adiabatique et qui comportent des lits de catalyseurs acides de type résines échangeuses d'ions. Ces lits peuvent être de toute nature

5 adéquate, par exemple fixes, expansés, etc... Cette étape d'éthérification est suivie d'une séparation (étape (b)), par exemple par distillation, du mélange issu de l'étape d'éthérification au cours de laquelle on sépare une fraction de queue enrichie en éthers que l'on récupère et dirige vers un pool carburant et une fraction de tête enrichie en hydrocarbures oléfiniques potentiellement éthérifiables et en alcool excédentaire. Dans la

10 présente invention, une opération de lavage à l'eau (eau qui ultérieurement sera distillée pour permettre le recyclage de l'alcool) peut être intercalée entre la section d'éthérification primaire (a) et la distillation D2 ; ceci permet de récupérer après distillation (étape (b)) une fraction d'hydrocarbures et une fraction d'éthers pratiquement exemptes d'alcool. Cette étape de lavage peut être placée après la distillation

15 D2. On peut éventuellement concevoir une zone de lavage avant D2 et une étape de lavage après D2. Le procédé comprend à la suite de cette étape de distillation (étape (b)) une étape d'isomérisation (étape (c)) de la fraction de tête enrichie en hydrocarbures potentiellement éthérifiables ayant au plus de préférence 6 atomes de carbone par molécule dans laquelle on isomérisé ces oléfines au moins en partie en oléfines ramifiées

20 éthérifiables, c'est à dire celles qui comportent au moins trois restes hydrocarbonés sur les atomes de carbone doublement liés ou celles dont la double liaison terminale est doublement substituée, et on envoie le produit isomérisé à l'étape d'éthérification de finition étape (d) après un éventuel réajustement de la concentration nécessaire en alcool. Cette étape d'isomérisation peut être en particulier effectuée en présence d'hydrogène

25 (hydroisomérisation) et en général dans un réacteur situé en aval du ballon de reflux de la colonne de distillation ; mais l'hydroisomérisation peut dans le cadre de la présente invention être effectuée dans une partie spécialement aménagée de la colonne de distillation. Dans ce cas, de l'hydrogène est introduit dans la zone de la colonne où a été spécialement disposé sous la forme de un ou plusieurs lits de catalyseurs

30 d'hydroisomérisation séparés ou non par des plateaux de distillation. Les catalyseurs d'hydroisomérisation sont en particulier parfaitement adaptés au fonctionnement en milieu liquide et donc à la technologie dite de distillation réactive c'est à dire une technologie dans laquelle on fait simultanément la réaction et la distillation.

35 L'étape d'hydroisomérisation a pour effet d'augmenter la proportion d'oléfinés éthérifiables au détriment des oléfines potentiellement éthérifiables. Ce nouveau flux

réajusté en alcool, sert à alimenter au moins une zone d'éthérification, par exemple un ensemble de deux réacteurs très semblables aux réacteurs dans lesquels a été effectué la réaction d'éthérification primaire décrite ci-dessus. Il s'agit donc bien ici de l'optimisation de la production d'éthers plus que d'une opération de finition.

5

Dans le cadre de la présente invention on peut aussi effectuer dans un seul réacteur (voir figure 3) l'hydroisomérisation et l'éthérification en utilisant des catalyseurs bifonctionnels du type de ceux décrits par BP Chemical dans Hydrocarbon Processing, May, 1992 pages 86-88 (notamment palladium déposé sur résine échangeuse d'ions).

10

Dans généralement tous les cas, l'effluent de la dernière section réactionnelle est alors lavée par de l'eau ce qui a pour effet d'en extraire l'alcool excédentaire qui sera recyclé après distillation et donc de produire une coupe qui est directement utilisable dans un pool carburant.

15

Une variante qui n'est pas exclue de l'invention comprend une dernière colonne à distiller qui soit avant soit après la section de lavage permet de séparer in fine une coupe d'hydrocarbures en tête d'une fraction d'éthers quasiment purs en fond.

20

Cette invention fournit en définitive un moyen de diminuer le caractère oléfinique d'une essence par transformation d'une partie au moins des oléfines contenues dans cette essence en éthers dont les propriétés sont appréciées des formulateurs de carburants.

Divers modes préférés de mise en oeuvre B, D et E de la présente invention sont décrits

25

ci-après en liaison avec les figures 1 à 3 annexées sur lesquelles les organes similaires sont désignés par les mêmes chiffres et lettres de référence.

En définitive les processus décrits ci après concernent l'utilisation de catalyseurs d'hydroisomérisation qui ne peuvent fonctionner correctement qu'en l'absence d'alcool.

30

Le processus B peut se résumer ainsi (figure 1) : une coupe d'hydrocarbures possédant en majeure partie plus de cinq atomes de carbone par molécule contenant des oléfines éthérifiables et des oléfines potentiellement éthérifiables est introduite par la ligne 1 dans une zone de distillation D1 à partir de laquelle on récupère par la ligne 2 un produit de queue (qui est directement envoyé au pool essence) et par la ligne 3 un produit de tête qui contient des hexènes lequel est additionné par la ligne 4 de la

35

quantité adéquate d'alcool pour fournir un mélange qui est introduit par la ligne 5 dans une section réactionnelle d'éthérification R1. Une partie des oléfines éthérifiables fournit alors des éthers que l'on retrouve avec l'alcool en excès et les hydrocarbures non réagis dans la ligne 6 en sortie de la section réactionnelle R1.

5

Après la zone de distillation D1 et la zone d'éthérification R1 une première section de lavage L1 est alimentée par de l'eau par la ligne 7 et par l'effluent de la première éthérification R1 (ligne 6). En sortie de cette zone de lavage (cette zone de lavage pourrait être disposée à la sortie de D2 comme indiqué plus haut ; de même 2 zones de lavage sont envisageables, avant et après D2) on obtient une solution aqueuse d'alcool (ligne 9) qui sert entre autre à l'alimentation de la colonne à distiller D3 d'une part (cf ci-dessous) et un mélange d'hydrocarbures et d'éthers qui par la ligne 10 alimente une zone de distillation D2. Cette colonne sépare des éthers quasiment purs (ligne 11) d'une coupe d'hydrocarbures exempte d'alcool (ligne 12). Dans ce cas, on n'a pas à se
10
15
préoccuper au niveau de cette colonne des problèmes liés à l'élimination complète de l'alcool dans les éthers et donc de problème d'azéotropie ; on peut par conséquent envoyer tout l'excès d'alcool que l'on désire dans la section d'éthérification R1.

La ligne 12 permet après que de l'hydrogène ait été additionné par la ligne 13 d'obtenir, ligne 14 un mélange qui sert de charge à un réacteur R2 où s'effectue
20
l'hydroisomérisation qui transforme les oléfines potentiellement éthérifiables en oléfines éthérifiables.

Dans le cas du processus B on peut utiliser ici un catalyseur conventionnel d'hydroisomérisation.

L'effluent de l'hydroisomérisation (ligne 15) est additionné d'alcool par la ligne 16 et
25
le mélange obtenu est envoyé par la ligne 17 vers la section d'éthérification R3 dont l'effluent (ligne 18) est additionné d'eau (ligne 19) avant d'aborder (ligne 20) une nouvelle section de lavage L2. Cette section de lavage fournit par la ligne 21 d'une part un mélange d'éthers et d'hydrocarbures qui peuvent être séparés (par exemple dans une colonne similaire à D2 ; on obtient dans ce cas qui n'est pas représenté sur la
30
figure en tête une coupe C6 purement hydrocarbonée et en fond des éthers quasiment purs qui pourront être mélangés à ceux de la ligne 11) et d'autre part un mélange d'eau et d'alcool qui par la ligne 22 peut éventuellement alimenter une ultime section de distillation D3. La colonne D3 fournit en fond par la ligne 23 de l'eau qui peut être recyclée vers les lavages L1 et L2 et en tête, par la ligne 24, de l'alcool qui peut être
35
lui aussi recyclé vers les sections d'éthérification R1 et R3.

Le processus D qui est décrit sur la figure 2 est une variante du schéma 1 (processus B, figure 1).

Ici, la colonne D2 fait aussi fonction de réacteur d'hydroisomérisation R2 comme expliqué ci-dessous. On a intercalé le lavage L1 entre la première section
5 d'éthérification R1 et la colonne D2 qui comprend l'hydroisomérisation R2.

Comme déjà expliqué dans le cas du processus B (figure 1), cet arrangement permet l'utilisation d'un catalyseur d'hydroisomérisation sensible à la présence de quantités importantes d'alcool et surtout permet de s'affranchir des problèmes d'azéotropie au
niveau de la distillation D2 ; on peut ainsi utiliser un plus grand excès d'alcool dans la
10 première section d'éthérification R1 puisque cet excès sera éliminé par lavage.

En aval de la colonne D2, l'arrangement est identique à celui décrit dans le processus B. Le processus D peut se résumer ainsi : Une coupe d'hydrocarbures possédant en majeure partie plus de cinq atomes de carbone par molécule contenant des oléfines
15 éthérifiables et des oléfines potentiellement éthérifiables est introduite par la ligne 1 dans une zone de distillation D1 à partir de laquelle on récupère par la ligne 2 un produit de queue (qui est directement envoyé au pool essence) et par la ligne 3 un produit de tête qui contient des hexènes lequel est additionné par la ligne 4 de la quantité adéquate d'alcool pour fournir un mélange qui est introduit par la ligne 5 dans
20 une section réactionnelle d'éthérification R1. Une partie des oléfines éthérifiables fournit alors des éthers que l'on retrouve avec l'alcool en excès et les hydrocarbures non réagis dans la ligne 6 en sortie de la section réactionnelle R1. Après la zone de distillation D1 et la zone d'éthérification R1, une première section de lavage L1 est alimentée par de l'eau par la ligne 7 et par l'effluent de la première éthérification R1
25 (ligne 6). Le mélange des lignes 6 et 7 est introduit dans L1 par la ligne 8. En sortie de cette zone de lavage on obtient une solution aqueuse d'alcool (ligne 9) qui sert entre autre à l'alimentation de la colonne à distiller D3 d'une part (cf ci-dessous) et un mélange d'hydrocarbures et d'éthers qui par la ligne 10 alimente une zone de distillation D2. La colonne D2 permet d'obtenir par la ligne 12 une fraction d'éthers
30 quasiment purs ; mais la section D2 présente la particularité d'être alimentée dans sa partie supérieure par de l'hydrogène (ligne 11). Cet hydrogène arrive sur une zone de la colonne où l'on a disposé un remplissage de distillation qui contient le même catalyseur que celui qui permettait d'effectuer la réaction d'hydroisomérisation décrite dans le processus B. En définitive le processus D a associé dans une même capacité la
35 fonction de séparation D2 et d'hydroisomérisation R2 du schéma précédent. Par la ligne

13 on véhicule ainsi un mélange d'hydrocarbures contenant des oléfines étherifiables, des oléfines non étherifiables et quelques paraffines.

5 Ce mélange sert de charge comme dans le schéma précédent à une section d'éthérification de finition R3. Cette section R3 qui est alimentée en alcool par la ligne 14, est suivie par une section de lavage L2 puis par une colonne de distillation D3 qui sépare in fine, l'eau de lavage de l'alcool. Eau et alcool sont évidemment recyclés comme décrit dans le processus précédent.

10 L'effluent (ligne 16) est additionné d'eau (ligne 17) avant d'aborder (ligne 18) une nouvelle section de lavage L2. Cette section de lavage fournit par la ligne 19 d'une part un mélange d'éthers et d'hydrocarbures qui peuvent être séparés (par exemple dans une colonne similaire à D2 ; on obtient dans ce cas qui n'est pas représenté sur la figure en tête une coupe C6 purement hydrocarbonée et en fond des éthers quasiment
15 purs qui pourront être mélangés à ceux de la ligne 12) et d'autre part un mélange d'eau et d'alcool qui par la ligne 20 peut éventuellement alimenter une ultime section de distillation D3. La colonne D3 fournit en fond par la ligne 22 de l'eau qui peut être recyclée vers les lavages L1 et L2 et en tête, par la ligne 21, de l'alcool qui peut être lui aussi recyclé vers les sections d'éthérification R1 et R3.

20

Le processus E représenté sur le schéma 3 (figure 3) permet lui de développer un système plus compact que ceux exposés précédemment.

Après une zone de distillation D1 et une zone d'éthérification R1 similaires à celles déjà vue dans les processus B et D, on alimente une section de séparation D2 qui
25 permet d'obtenir comme dans les cas précédents, par la ligne 11 (dans le cas du processus B) ou par la ligne 12 (dans le cas du processus D) une fraction d'éthers quasiment purs. On utilise ici comme dans les processus B et D un lavage intermédiaire entre la section R1 et la distillation D2. Les numéros des références 1 à 12 de la figure 3 sont identiques à celles de la figure 1. L'effluent de tête de D2, soutiré de D2 par la
30 conduite 12, sert de charge (ligne 14) après qu'on ait introduit de l'hydrogène par la conduite 13, à un réacteur unique (R2+R3) où s'effectue, par exemple successivement ou de façon concomitante, l'opération d'hydroisomérisation et celle de finition d'éthérification.

35 Pour ce faire, le réacteur contient au moins un premier lit de catalyseur d'hydroisomérisation puis au moins un lit de résine échangeuse d'ions de type acide qui

permet la réaction d'éthérification. Cet arrangement est rendu possible car les conditions des deux réactions sont extrêmement voisines tant au niveau de la pression que de la température. Il est aussi possible d'utiliser un mélange des deux catalyseurs ou même un catalyseur unique bifonctionnel du type de celui décrit dans Hydrocarbon Processing, Mai 1992 pages 86-88 (un catalyseur au palladium déposé sur résine échangeuse d'ions de type acide).

L'effluent de ce réacteur R2+R3 alimente alors un système de lavage L2 puis une colonne D3, appareils dont le fonctionnement a déjà été décrit dans le processus B (les lignes 18 à 24 étant identiques aux lignes 18 à 24 de la figure 1).

Dans tous les processus décrits, il n'y a pas d'inconvénient à utiliser un alcool ayant de un à quatre atomes de carbone. Le méthanol et l'éthanol sont cependant préférés car ils donnent par addition sur des hexènes, des éthers dont les points d'ébullition sont parfaitement compatibles avec leurs utilisations comme composants des essences.

L'exemple décrit ci-dessous illustre les opérations successives de distillation, d'éthérification et d'isomérisation, enchainées ou optimisées selon le processus B (schéma de la figure 1).

La charge d'hydrocarbures est une coupe essence produite par une unité commerciale Dimersol. Elle a été préalablement distillée de façon à éliminer l'essentiel de sa fraction lourde (oléfines en C9 et C12). A l'issue de l'opération de distillation, la coupe C6 ne contient plus que 5 % poids d'oléfines en C9. Sa composition est donnée dans le tableau 1.

Cette coupe (100 kg) est additionnée par du méthanol (39 kg) de façon à ce que le rapport entre méthanol et oléfines directement éthérifiables (2-méthylpentènes et 2,3-diméthylbutènes) soit égal à 1,86.

L'éthérification est effectuée dans un réacteur tubulaire R1 équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur ; ce dernier, maintenu à 60 °C, assure la régulation de température. La pression dans le réacteur est de 10 bars. Le catalyseur utilisé est une résine sulfonique commerciale, fournie par Rohm and Haas (Amberlyst 15). La charge mixte (hydrocarbure et méthanol) alimente le réacteur avec un sens de circulation de bas en haut (up-flow). Son débit est tel que la vitesse spatiale horaire (VVH) est de 0,8 h⁻¹. Cette première étape d'éthérification convertie

les 2-méthylpentènes à 72,3 % et les 2,3-diméthylbutènes à 49 %. Deux éthers sont formés au cours de cette étape (Tableau 1).

5 L'effluent de cette première section d'éthérification est lavée à l'eau de façon à en extraire le méthanol résiduel. L'effluent débarrassé du méthanol est ensuite distillé (le point de coupe est fixé à 75 °C) de façon à en extraire la fraction lourde, composée essentiellement des éthers précédemment formés. Cette fraction lourde est destinée au pool essence (Tableau 2).

10 La fraction légère (C6 résiduels) est additionnée d'hydrogène de façon à avoir un rapport H₂/oléfine de 0,1. Le mélange est ensuite introduit dans un réacteur contenant un catalyseur palladium supporté sur alumine. L'appareillage est analogue à celui décrit précédemment (section d'éthérification). La température est régulée par circulation d'un fluide caloporteur maintenu à 90 °C. La pression dans le réacteur est
15 de 10 bar. La vitesse spatiale horaire (VVH) est de 5 h⁻¹. Au cours de cette opération, 74 % des 4-méthylpentènes sont transformés en 2-méthylpentènes. Une faible quantité d'alkane est également formée, mais elle n'apparaît pas dans le bilan donné dans le Tableau 3.

20 L'effluent de cette section d'hydroisomérisation est repris, après addition de méthanol (24,6 kg), à nouveau dans l'installation d'éthérification (conditions opératoires identiques hormis la stoechiométrie méthanol/oléfines étherifiables un peu plus élevée). Dans cette étape, les 2-méthylpentènes sont convertis à 73,7 % et les 2,3-diméthylbutènes sont convertis à 51 % (Tableau 4). Dans une ultime étape, l'effluent
25 est lavé afin d'extraire le méthanol résiduel. Le produit lavé peut être dirigé vers le pool essence.

Le bilan de l'ensemble des opérations est donné dans le tableau 5 :

A partir de 100 kg de coupe C6, on obtient 82,7 kg d'éthers dont 63 % sont disponibles presque purs ; ils peuvent être directement utilisés comme additif carburant.

30

Globalement, ce processus augmente de 22,8 % la production destinée au pool essence. Par ailleurs, il diminue de façon importante le caractère oléfinique de la coupe de départ en transformant en éthers 81,8 % des méthylpentènes et 75,3 % des diméthylbutènes.

Tableau 1

	Charge HC oléfinique (kg)	charge HC + alcool introduite dans R1 (kg)	Effluent après éthérification dans R1 (kg)
2-méthylpentènes	46,9	46,9	13
2,3-diméthylbutènes	8,1	8,1	4,1
4-méthylpentènes	18,9	18,9	18,9
n-hexènes	21,1	21,1	21,1
oléfines en C9	5	5	5
méthanol		39	24,6
2-méthyl,2-méthoxypentane			46,8
2,3-diméthyl,2-méthoxybutane			5,5
Total (kg)	100	139	139

5

Tableau 2

	charge de la colonne à distiller D2	Tête de distillation	Fond de distillation
2-méthylpentènes	13	13	
2,3-diméthylbutènes	4,1	4,1	
4-méthylpentènes	18,9	18,9	
n-hexènes	21,1	21,1	
oléfines en C9	5		5
méthanol			
2-méthyl,2-méthoxypentane	46,8		46,8
2,3-diméthyl,2-méthoxybutane	5,5		5,5
TOTAL (kg)	114,4	57,1	57,3

Tableau 3

	Tête de distillation	Effluent après hydroisomérisation
2-méthylpentènes	13	27
2,3-diméthylbutènes	4,1	4,1
4-méthylpentènes	18,9	4,9
n-hexènes	21,1	21,1
oléfines en C9		
méthanol		
2-méthyl,2-méthoxypentane		
2,3-diméthyl,2-méthoxybutane		
TOTAL (kg)	57,1	57,1

5

Tableau 4

	Charge de la seconde zone d'éthérification (R3)	Effluent après éthérification	Effluent après lavage (L2)
2-méthylpentènes	27	7,1	7,1
2,3-diméthylbutènes	4,1	2	2
4-méthylpentènes	4,9	4,9	4,9
n-hexènes	21,1	21,1	21,1
oléfines en C9			
méthanol	24,6	16,2	
2-méthyl,2-méthoxypentane		27,5	27,5
2,3-diméthyl,2-méthoxybutane		2,9	2,9
TOTAL (kg)	81,7	81,7	65,5

Tableau 5

	Charge HC Initiale	Sortie éthers purs (sortie D2)	Effluent après lavage (L2)	Production totale
2-méthylpentènes	46,9		7,1	7,1
2,3-diméthylbutènes	8,1		2	2
4-méthylpentènes	18,9		4,9	4,9
n-hexènes	21,1		21,1	21,1
oléfines en C9	5	5		5
2-méthyl,2-méthoxypentane		46,8	27,5	74,3
2,3-diméthyl,2-méthoxybutane		5,5	2,9	8,4
TOTAL (kg)	100	57,3	65,5	122,8

REVENDECATIONS

- 5 1 - Carburant pour moteur à combustion interne obtenu à partir d'un mélange d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures oléfiniques étherifiables et potentiellement étherifiables ayant en majeure partie de 5 à 8 atomes de carbone par molécule caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé comprenant (a) au moins une étape d'éthérification catalytique d'au moins une partie des oléfines étherifiables
10 contenu dans ledit mélange d'hydrocarbures, à l'aide d'au moins un alcool ayant 1 à 4 atomes de carbone par molécule, la quantité d'alcool employée étant telle que le rapport molaire alcool : oléfines étherifiables soit d'au moins 1 : 1, cette étape d'éthérification s'accompagne d'une étape de lavage de l'effluent d'éthérification en vue d'éliminer l'alcool en excès, disposée avant et/ou après l'étape (b), (b) au moins une étape de
15 séparation des éthers formés à l'étape (a) et qui fournit d'une part des oléfines potentiellement étherifiables et d'autre part des éthers, (c) au moins une étape de transformation des oléfines potentiellement étherifiables en oléfines étherifiables laquelle étape est effectuée sensiblement en l'absence du dit alcool, (d) au moins une
20 étape de finition de la réaction catalytique (a) d'éthérification, qui fournit un mélange riche en éthers.
- 2 - Carburant selon la revendication 1 pour moteur à combustion interne obtenu à partir d'un mélange d'hydrocarbures contenant des hydrocarbures oléfiniques étherifiables et potentiellement étherifiables ayant en majeure partie de 5 à 8 atomes
25 de carbone par molécule caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé comprenant (a) au moins une étape d'éthérification catalytique d'au moins une partie des oléfines étherifiables contenu dans ledit mélange d'hydrocarbures, à l'aide d'au moins un alcool ayant 1 à 4 atomes de carbone par molécule, la quantité d'alcool employée étant telle que le rapport molaire alcool : oléfines étherifiables soit d'au moins 1 : 1, cette étape
30 d'éthérification s'accompagnant d'une étape de lavage de l'effluent d'éthérification en vue d'éliminer l'alcool en excès, cette étape de lavage pouvant être disposée avant et/ou après l'étape (b), (b) au moins une étape de distillation des éthers formés à l'étape (a) et qui fournit d'une part des oléfines potentiellement étherifiables et d'autre part des éthers, (c) au moins une étape d'isomérisation des oléfines potentiellement
35 étherifiables en oléfines étherifiables, (d) une autre étape d'éthérification catalytique,

10 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 9 obtenu par un procédé dans lequel les réactions d'éthérification sont réalisées dans des zones fonctionnant à lit fixe ou à lit expansé.

distincte de la réaction catalytique d'éthérification (a), qui fournit un mélange riche en éthers.

3 - Carburant selon l'une des revendications 1 et 2, le procédé de sa fabrication
5 comportant en outre une étape (e) de lavage à l'eau du produit contenant des éthers avant sa récupération comme carburant, étape précédée ou suivie éventuellement d'une étape de distillation, pour extraire les éthers.

4 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 3, le procédé de fabrication
10 comportant une étape (a) précédée d'une étape de distillation du mélange d'hydrocarbures contenant en majeure partie des hydrocarbures oléfiniques ayant en majeure partie 5 à 8 atomes de carbone par molécule au cours de laquelle on sépare une fraction de tête enrichie en hydrocarbures ayant au plus 6 atomes de carbone par molécule que l'on envoie à l'étape d'éthérification et une fraction de queue enrichie en
15 hydrocarbures ayant plus de 6 atomes de carbone par molécule.

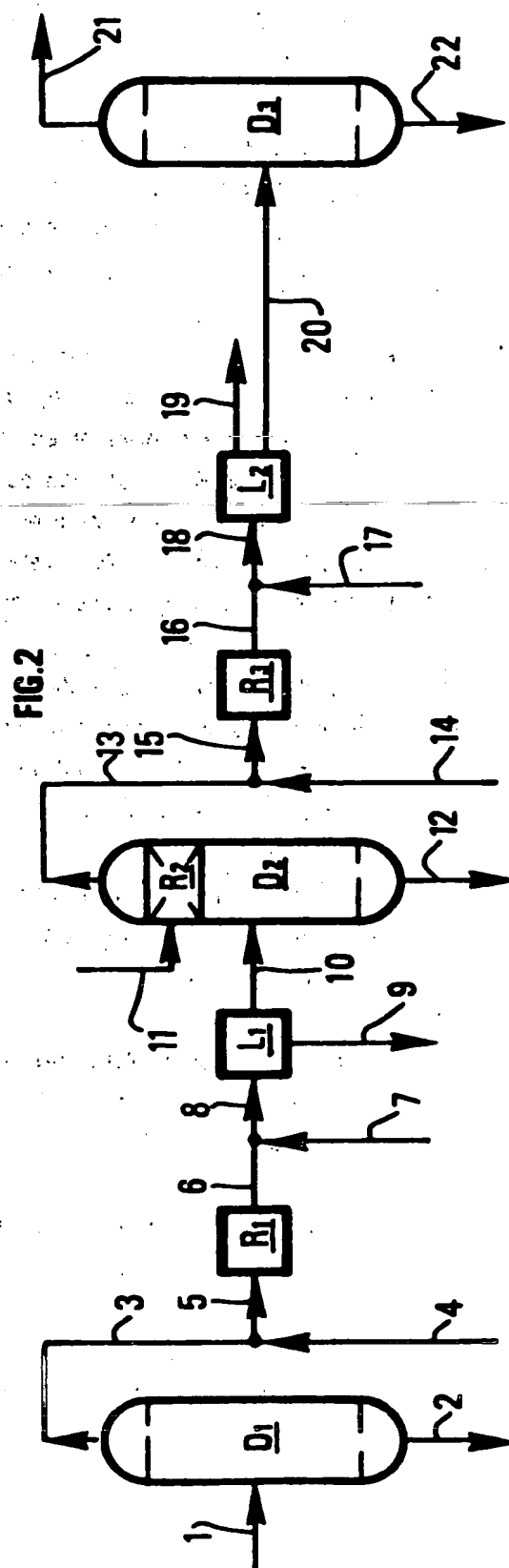
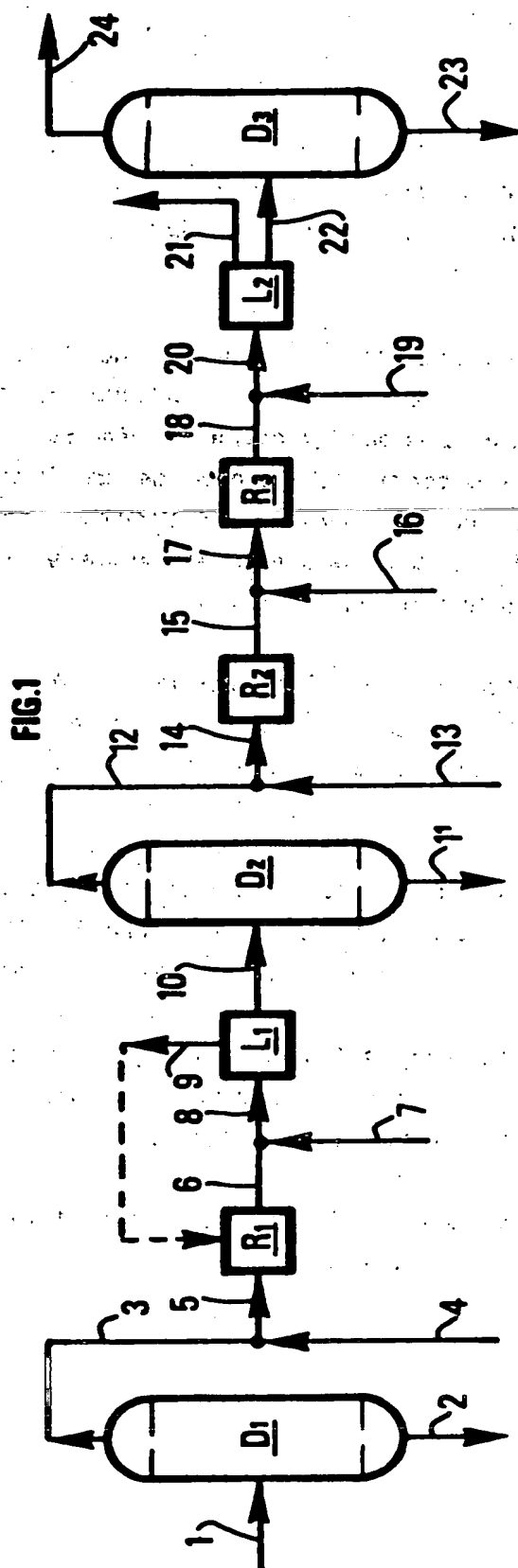
5 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 4 obtenu par un procédé dans lequel l'étape (c) de transformation des oléfines potentiellement étherifiables est réalisée au moins en partie dans la même zone que celle dans laquelle est réalisée l'étape (b) de
20 séparation des éthers formés à l'étape (a).

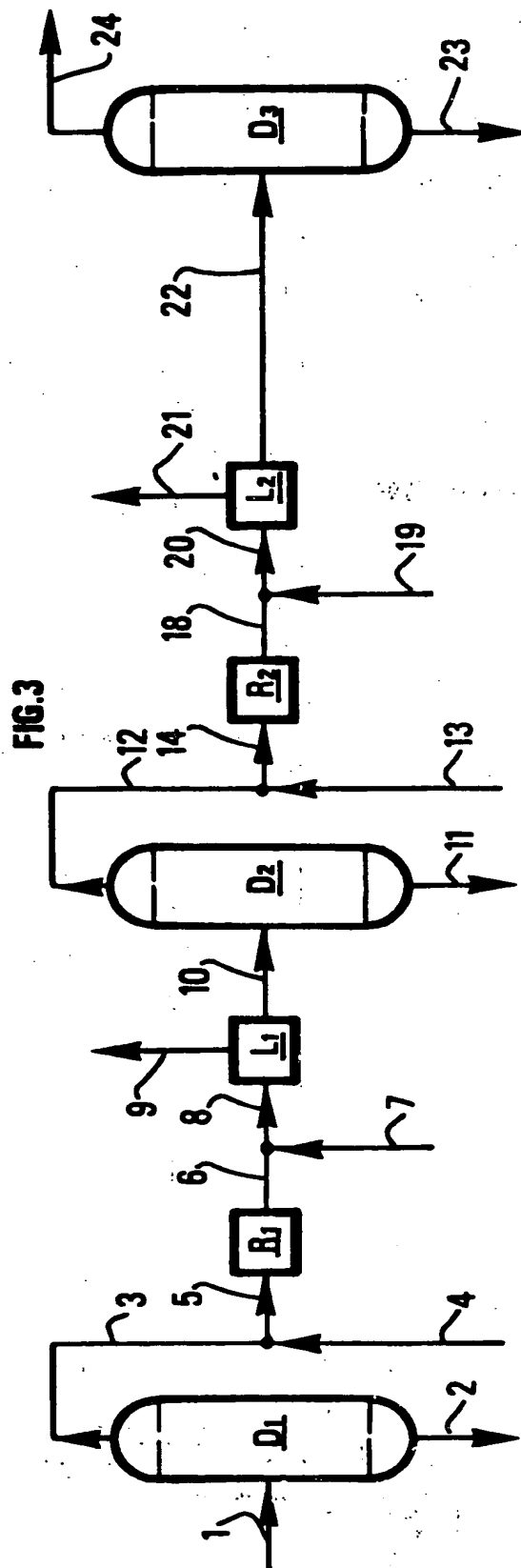
6 - Carburant selon la revendication 5 obtenu par un procédé dans lequel la dite séparation et la dite transformation des oléfines sont réalisées simultanément au moins en partie dans une zone fonctionnant selon le principe de la distillation réactive.
25

7 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 6 obtenu par un procédé dans lequel les étapes (c) et (d) sont réalisées dans une zone unique, soit sur au moins deux lits de catalyseur distincts soit sur au moins un lit d'un même catalyseur.

8 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 7 obtenu par un procédé dans lequel
30 l'alcool utilisé renferme 1 à 4 atomes de carbone par molécule.

9 - Carburant selon l'une des revendications 1 à 8 obtenu par un procédé dans lequel le dit alcool est le méthanol ou l'éthanol.
35





RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2730502

N° d'enregistrement
nationalFA 510426
FR 9501814

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	GB-A-2 278 354 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * revendications 1,4-6 *	1-3,8,9	
A	EP-A-0 166 648 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * revendications 1-7 *	1-3,8,9	
A	WO-A-89 11463 (MOBIL) * revendications 1,3,4,6,7,10 *	1,2,8,9	
A	US-A-5 166 455 (MOBIL) 24 Novembre 1992 * revendication 1 *	1,2	
A	US-A-5 196 612 (UOP) * revendications 1-3 *	1,2,5-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
			C10L C07C
Date d'achèvement de la recherche			Examinateur
7 Novembre 1995			De Herdt, O
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moyen une revendication ou arrière-plan technologique général : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>			

